

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-295432

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/032  
G02B 5/20  
G02F 1/1335  
G03F 7/004  
G03F 7/027

---

(21)Application number : 2002-096357

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2002

(72)Inventor : TAN SHIRO

---

**(54) DYE-CONTAINING NEGATIVE CURABLE COMPOSITION, COLOR FILTER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dye-containing negative curable composition having high sensitivity and forming a coating film having a high rate of a residual film after development and to provide a color filter comprising the same.

**SOLUTION:** In a photosensitive resin composition comprising at least an alkali-soluble resin, an organic solvent-soluble dye, a photoinitiator and a crosslinking agent, the molecular weight distribution (Mw/Mn) of the alkali-soluble resin is adjusted to the range of 1.6-1.05.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a light filter using the suitable color content negative-mold hardenability constituent for formation of the colored image which constitutes the light filter used for a liquid crystal display element (LCD), solid state image pickup devices (CCD, CMOS, etc.), etc., and this color content negative-mold hardenability constituent, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a method of producing the light filter used for a liquid crystal display element or a solid state image pickup device, a staining technique, print processes, the electrodeposition process, and the pigment dispersion method are known. Said staining technique is the method of dyeing the dyeing substrate which consists of synthetic resins, such as natural resins, such as gelatin, Glue, and casein, or amine denaturation polyvinyl alcohol, with colors, such as acid dye, and producing a light filter. With this staining technique, in order to use a color, there is a problem in lightfastness, heat resistance, moisture resistance, etc., and also by a big screen, since it is easy to generate color unevenness since it is difficult to control dyeing and the adherence characteristic uniformly, and a resist-printing layer is needed when dyeing, it has problems, like a process becomes complicated.

[0003]Said electrodeposition process is the method of producing a light filter by forming the transparent electrode by the predetermined pattern beforehand, making resin containing the paints dissolved or distributed ionize, impressing voltage, and forming a colored image into a solvent, at pattern state. Although the photolitho step which includes film production and the etching process of the transparent electrode for light filter formation in addition to the transparent electrode for a display is required in an electrodeposition process, if there is a short circuit in that case, it will become a line defect and the fall of the yield will be caused. There are problems, like application is difficult for a mosaic array, and also management of a transparent electrode is difficult, for example except principle top stripe arrangement.

[0004]Said print processes are the simple methods of producing a light filter by printing of offset printing etc. using the ink which distributed paints to heat-curing resin or ultraviolet curing resin. However, since the ink which can be used is hyperviscosity, filtering is difficult and there is a problem in respect of the accuracy of position accompanying that it is easy to generate the defect by the portion which garbage, the foreign matter, and the ink binder gelled, and printing accuracy, line width accuracy, and flat-surface smooth nature.

[0005]Said pigment dispersion method is the method of producing a light filter by the photolitho method using the coloring radiation-sensitive constituent which made various radiation-sensitive constituents distribute paints. Since paints are used for this method, while it is stable with light, heat, etc., in order to pattern by the photolitho method, it excels also in accuracy of position enough.

It is suitable for production of a big screen and the light filter for highly minute color displays.

[0006]In order to produce a light filter by a pigment dispersion method, On a glass substrate, a coloring radiation-sensitive constituent is applied by spin coater, a roll coater, etc., is dried, a coat is formed, a colored pixel is obtained by carrying out pattern exposure and developing this coat, and a light filter can be obtained by repeating this operation according to a color number.

[0007]As a pigment dispersion method, JP,1-102469,A, JP,1-152499,A, JP,2-181704,A, JP,2-199403,A, JP,4-76062,A, It is indicated in each gazette of JP,5-273411,A, JP,6-184482,A, and JP,7-140654,A, and the negative-mold photosensitive composition using the photopolymerization nature monomer and photopolymerization initiator as alkalis soluble resin is indicated.

[0008]However, the further high definition-ization is desired in the light filter for solid state image pickup devices in recent years. However, by the conventional pigment dispersion system, resolution did not improve in essence, and since there was a problem of the color unevenness by the coarse particle of paints occurring, a minute pattern did not fit the use demanded like a solid state image pickup device. In order to solve this problem, the art using a color as a color material is proposed.

[0009]The negative mold which uses together a photo-oxide generating agent, an optical radical initiator, and a cross linking agent is proposed by the photosensitive composition which uses a color.

For example, it is indicated with gazettes, such as JP,6-75375,A, JP,8-211599,A, JP,8-220753,A, and JP,6-51514,A.

[0010]However, since a color acted as an optical absorption agent intrinsically, irradiation light was absorbed, hardenability with sensitivity sufficient low moreover as a result was not acquired, but since the film decrease after development was large, these improvement was desired.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention solves many problems in said former, and makes it SUBJECT to attain the following purposes. A color content negative-mold hardenability constituent with sensitivity high [ this invention ] and a high remaining rate of membrane after development when it is considered as a coating film, And it consists of said color content negative-mold hardenability constituent, and transmissivity is high, and it has desired uniform thickness, and aims at providing pattern shape (resolution) and the good light filter of hue. And it is a manufacturing method of said light filter, and aims at providing the manufacturing method of the light filter which can form a pattern with the high degree of hardening in high sensitivity, can control the film decrease by development and can form the light filter of shape and the good high resolution of thickness.

[0012]

[Means for Solving the Problem]As a result of repeating examination wholeheartedly about improvement art of a light filter in which a constituent of color content was used, this invention persons acquired knowledge that said purpose can be attained by having the molecular weight distribution of a range with specific alkalis soluble resin in a hardenability constituent containing organic solvent soluble dye, and resulted in this invention.

[0013]The concrete means for solving said SUBJECT is as follows.

(1) In a color content negative-mold hardenability constituent which contains (A) alkalis soluble resin, (B) organic solvent soluble dye, the (C) photoinitiator, and the (D) cross linking agent at least, It is a color content negative-mold hardenability constituent, wherein molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) of said alkalis soluble resin is in the range of 1.6-1.05. By making molecular-weight-distribution  $M_w/M_n$  of alkalis soluble resin into the above small ranges, sensitivity of the constituent itself may be improved, and film decrease of a coating film by development can be controlled, and a light filter with high resolution with uniform thickness and rectangular good shape can be formed in high sensitivity.

[0014](2) the aforementioned (A) alkalis soluble resin is a color content negative-mold hardenability constituent given in the above (1) which is acrylate system resin which has a carboxylic acid group (meta-).

(3) The aforementioned (A) alkalis soluble resin is a color content negative-mold hardenability constituent given in the above (1) which is resin which has a phenolic hydroxyl group.

[0015](4) The above (1) It is a light filter which uses a color content negative-mold hardenability constituent of a statement for any 1 paragraph of - (3), and is characterized by things.

[0016](5) The above (1) It is a manufacturing method of a light filter having the process of exposing a color content negative-mold hardenability constituent of a statement through a mask after applying on a substrate in any 1 paragraph of - (3), developing it in it, and forming a negative-mold pattern. In a manufacturing method of said light filter, when manufacturing a light filter which consists of desired hue, only the number of hue of a request of said process is repeated. A mode which has the process of carrying out heat cure of said negative-mold pattern, if needed is also preferred.

[0017]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, a color content negative-mold hardenability constituent of this invention, a light filter which uses it, and a manufacturing method for the same are explained in full detail. The color content negative-mold hardenability constituent of this invention is constituted including (A) alkalis soluble resin, (B) organic solvent soluble dye, the (C) photoinitiator, and the (D) cross linking agent at least, and makes molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) of the aforementioned (A) alkalis soluble resin the range of 1.6-1.05. It is preferably constituted by the case including other ingredients including the (E) solvent. Hereafter, each ingredient is explained.

[0018](A) As alkalis-soluble-resin alkalis soluble resin, it is line organic polymer, and it is meltable to an organic solvent and what can be developed in weak alkali solution is preferred. The polymer which has a carboxylic acid group in a side chain as such line organic polymer, For example, JP,59-44615,A, JP,54-34327,B, JP,58-12577,B, . As [ indicate / in each gazette of JP,54-25957,B, JP,59-53836,A, and JP,59-71048,A ] The acid cellulosic which a methacrylic acid copolymer, an acrylic acid copolymer, an itaconic acid copolymer, a crotonic acid copolymer, a maleic acid copolymer, a partial esterification maleic acid copolymer, etc. are mentioned, and has a carboxylic acid group in a side chain similarly is useful.

[0019]The thing etc. which made the acid anhydride add to the polymer which has a hydroxyl group besides the above, Polyhydroxy styrene resin, polysiloxane system resin, poly (2-hydroxyethyl (meta) acrylate), polyvinylpyrrolidone, polyethylene oxide, poly vinyl alcohol, etc. are useful. May carry out copolymerization of the

monomer which has hydrophilic nature, and as this example, Alkoxy alkyl (meta) acrylate, hydroxyalkyl (meta) acrylate, Glycerol (meta) acrylate, acrylamide (meta), N-methylolacrylamide, Alkyl acrylamide of the 2nd class or the 3rd class, dialkylamino alkyl (meta) acrylate, Morpholine (meta) acrylate, N-vinyl pyrrolidone, N-vinylcaprolactam, Vinylimidazole, vinyltriazole, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, branching or the propyl (meta) acrylate of a straight chain, branching or the butyl (meta) acrylate of a straight chain, phenoxy hydroxypropyl (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0020]In addition, the monomer containing a tetrahydrofurfuryl group, phosphoric acid, phosphoric ester, quarternary ammonium salt, an ethyleneoxy chain, a propyleneoxy chain, sulfonic acid and its salt, a morpholino ethyl group, etc. are useful as a monomer which has said hydrophilic nature.

[0021]In order to raise bridge construction efficiency, the polymer etc. which may have a polymerization nature group in a side chain, and contain an allyl group, an acrylic group (meta), an allyloxy alkyl group, etc. in a side chain are useful. In order to raise the intensity of a cured film, alcoholic soluble nylon, polyether of 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane and epichlorohydrin, etc. are useful.

[0022]Also in these various resin, from a heat-resistant viewpoint. Polyhydroxy styrene resin, polysiloxane system resin, acrylic (meta) resin, Acrylamide system resin, and an acrylic / acrylamide copolymer resin are preferred, and acrylic (meta) resin, acrylamide system resin, and an acrylic / acrylamide copolymer resin are preferred from a viewpoint of development nature control.

[0023]As the aforementioned (meta) acrylic resin, benzyl (meta) acrylate, (Meta) The copolymer which consists of a monomer chosen from acrylic acid, hydroxyethyl (meta) acrylate, acrylamide (meta), allyl (meta) acrylate, etc. is preferred, and especially the thing that has a carboxylic acid group is preferred.

[0024]The alkalis soluble resin which has a phenolic hydroxyl group is also useful. Polyhydroxy styrene resin is mentioned as alkalis soluble resin which has said phenolic hydroxyl group. Specifically p-hydroxystyrene resin, m-hydroxystyrene resin, o-hydroxystyrene resin and these copolymers, the copolymer of hydroxystyrene and styrene, the copolymer of hydroxystyrene and acetoxystyrene, the copolymer of hydroxystyrene and the aforementioned (meta) acrylic resin (monomer), etc. are mentioned.

[0025]Alkali solubility phenol resin, such as novolak resin and a vinyl polymerization object, is also useful again, for example. What is produced by making condense phenols and aldehyde under existence of an acid catalyst as said novolak resin, for example is mentioned. As phenols, phenol, cresol, ethylphenol, propylphenol, butylphenol, a xlenol, phenylphenol, catechol, resorcinol, pyrogallol, naphthol, bisphenol A, etc. are mentioned, for example. these phenols are independent — it is — two or more sorts can be combined and it can use. As aldehyde, formaldehyde, paraformaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, benzaldehyde, etc. are mentioned, for example. Specifically, the condensation product of the metacresol, Parakou resol, or these mixtures and formalin is mentioned as novolak resin, for example.

[0026]In the color content negative-mold hardenability constituent of this invention, it is indispensable to make into the range of 1.6–1.05 molecular weight distribution (weight-average-molecular-weight  $M_w$  / number average molecular weight  $M_n$ ) in the whole alkalis soluble resin contained in this constituent. When using together two or more sorts of above-mentioned alkalis soluble resin, as long as it may use together two or more sorts which have molecular weight distribution in a mentioned range and a mentioned range is filled, molecular weight distribution may use together resin (monomer) which is not in one sort or two sorts or more, and mentioned range of the alkalis soluble resin in a mentioned range.

[0027]Especially in this invention, by making molecular weight distribution of alkalis soluble resin into a mentioned range, high sensitivity-ization of a constituent can be attained and the remaining rate of membrane after the development of the coat by which spreading formation was carried out with this constituent can be raised. As a result, it can form in the range of a request of pattern shape and thickness uniformly, and resolution can produce the good high light filter of hue.

[0028]It is preferred that it is in the range of 1.4–1.1 in that the rectangle nature of the profile after development is more maintainable also in said molecular weight distribution. As alkalis soluble resin, the number average molecular weight  $M_n$  (polystyrene reduced property measured by the GPC method) of the polymer of  $1000 - 2 \times 10^5$  is preferred, the polymer of  $2000 - 1 \times 10^5$  is more preferred, and especially the polymer of  $4000 - 5 \times 10^4$  is preferred.

[0029]In order to obtain the alkalis soluble resin in the range of the above-mentioned molecular weight distribution, a publicly known polymerization method (for example, a living anionic polymerization method and a living-cationic-polymerization method.) Although it is preferred to apply a living-radical-polymerization method and to compound resin with directly narrow molecular weight distribution, In addition, methods, such as molecular weight fractionation using solvent fractionation (how to mix to a poor solvent, to deposit only the amount ingredient of polymers, and to obtain narrow resin of molecular weight distribution after dissolving resin in a good solvent), or column chromatography, and fractionation using supercritical fluid, can be used.

[0030]As content in the color content negative-mold hardenability constituent of alkalis soluble resin, 10 – 90 mass % is preferred to the total solids of this constituent, 20 – 80 mass % is more preferred, and especially 30 – 70 mass % is preferred.

[0031](B) It is required to have a spectrum desirable as a light filter as organic solvent soluble dye organic solvent soluble dye, and to dissolve concentration required for the below-mentioned solvent or the solution of said alkalis-soluble-resin content, and not to cause the deposit by temporality, condensation, etc. As such a color, it can select from C.I.SolventColour etc. which were indicated to the Color Index suitably. The color which solvent solubility and a spectrum suited can be selected from an oil color, acid dye, a disperse dye, reactive dye, a direct color, etc.

[0032]Although the color illustrated below is specifically mentioned, it is not this limitation if meltable to the solvent to be used or the solution of alkalis-soluble-resin content. a yellow system color -- Valifast Yellow1101-1108 -- said -- 3108 -- said -- 3120 -- said -- 4120 -- said -- 1151 -- said -- in 3150, Oil Yellow129, and a reddish color. Valifast Red1306 -- said -- 1308 -- said -- 1360 -- said -- 3304 -- said -- 3311 -- said -- 2320 -- said -- 3305 -- said -- 3320, Valifast Pink2310N, and PCRed136P. a blue system color -- Valifast Blue2610 -- said -- 1603 -- said -- 1605 -- said -- 2620 -- said -- 2606 (all are the Orient chemical industry and the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) etc. is mentioned suitably.

[0033]Even in Naka. Valifast Yellow1108 -- said -- 3120 -- said -- 1151 -- said -- 1101 -- said -- 3108 and Valifast Red1360 -- said -- 3304 -- said -- 3311, Valifast Pink2310N, and PCRed136P -- Valifast. Blue2610 -- said -- 2620 -- said -- 2606 etc. being more preferred and, Valifast Yellow3120 -- said -- 1151 -- said -- 1101 and Valifast Red1360 -- said -- 3304 -- said -- 3311, Valifast Pink2310N, and Valifast Blue2610 -- said -- 2620 -- said -- especially 2606 etc. is preferred.

[0034]In order to acquire the target spectrum, two or more sorts can be mixed and used for said organic solvent soluble dye. Although it changes with target spectra and thickness as content of organic solvent soluble dye, 1 - 50 mass % is preferred to the total solids of a color content negative-mold hardenability constituent, 5 - 45 mass % is more preferred, and especially 8 - 30 mass % is preferred.

[0035](C) A photoinitiator photoinitiator will not be limited especially if the below-mentioned crosslinking reaction and polymerization reaction of a cross linking agent can be started by the exposure of light (radiation is included), but it is preferred to be chosen in the viewpoints of the characteristic, start efficiency, an absorption wavelength, availability, cost, safety, etc. The word of "light" shall contain radiation in this specification.

[0036]A photo-oxide generating agent, a photopolymerization initiator, etc. are contained in a photoinitiator, and it can contain in it combining one suitably selected sort or two sorts or more. At least one active halogen compound chosen from a halomethyloxadiazol compound and a halomethyl s-triazine compound as said photopolymerization initiator, for example, 3-aryl substitution coumarin compound, a lophine dimer, a benzophenone compound, an acetophenone compound and its derivative, a cyclopentadiene benzene-iron complex and its salt, an oxime system compound, etc. are mentioned.

[0037]As an active halogen compound which is a halomethyloxadiazol compound, The 2-halomethyl 5-vinyl- 1 and 3 given in JP,57-6096,B, 4-oxadiazole compound, etc., 2-trichloromethyl 5-styryl 1,3,4-oxadiazole, 2-trichloromethyl 5-(p-cyano styryl)-1, 3, 4-oxadiazole, 2-trichloromethyl 5-(p-methoxy styryl)-1, 3, and 4-oxadiazole etc. are mentioned.

[0038]As an active halogen compound which is a halomethyl-s-triazine compound, A vinyl-halomethyl-s-triazine compound given in JP,59-1281,B, The 2-(naphtho 1-yl)-4,6-bis-halomethyl s-triazine compound of a statement, a 4-(p-aminophenyl)-2,6-di-halomethyl s-triazine compound, etc. are mentioned to JP,53-133428,A.

[0039]As a concrete example, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-p-methoxy styryl s-triazine, 2,6-bis(trichloromethyl)-4-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2,6-bis(trichloromethyl)-4-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-(1-p-dimethylaminophenyl 1,3-butadienyl)-s-triazine, 2-trichloromethyl 4-amino-6-p-methoxy styryl s-triazine, 2-(naphtho 1-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(4-methoxy-naphtho 1-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(4-ethoxy-naphtho 1-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(4-butoxy-naphtho 1-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2 - [4 -(2-methoxy ethyl)- naphtho 1-yl] -4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, [0040]2-[4 -(2-ethoxyethyl)- naphtho 1-yl] -4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2 - [4 -(2-butoxyethyl)- naphtho 1-yl] -4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(2-methoxy-naphtho 1-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(6-methoxy-5-methyl-naphtho 2-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(6-methoxy-naphtho 2-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(5-methoxy-naphtho 1-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(4,7-dimethoxy- naphtho 1-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(6-ethoxy-naphtho 2-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, 2-(4,5-dimethoxy- naphtho 1-yl)-4,6-bis-trichloromethyl s-triazine, [0041]4-[p-N and N-JI (ethoxy carbonylmethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [o-methyl-p-N and N-JI (ethoxy carbonylmethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [p-N and N-JI (chloroethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [o-methyl-p-N and N-JI (chloroethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(p-N-chloro ethylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(p-N-ethoxycarbonyl methylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [p-N and N-JI (phenyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(p-N-chloroethyl carbonylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, [0042]4-[p-N-(p-methoxyphenyl) carbonyl aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [m-N and N-JI (ethoxy carbonylmethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [m-bromo-p-N and N-JI (ethoxy carbonylmethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [m-chloro-p-N and N-JI (ethoxy

carbonylmethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [m-fluoro-p-N and N-JI (ethoxy carbonylmethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [o-bromo-p-N and N-JI (ethoxy carbonylmethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [o-chloro-p-N and N-JI (ethoxy carbonylmethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, [0043]4-[o-fluoro-p-N and N-JI (ethoxy carbonylmethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [o-bromo-p-N and N-JI (chloroethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [o-chloro-p-N and N-JI (chloroethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [m-bromo-p-N and N-JI (chloroethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4 - [m-chloro-p-N and N-JI (chloroethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, [0044]4-[m-fluoro-p-N and N-JI (chloroethyl) aminophenyl] -2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(m-bromo-p-N-ethoxycarbonyl methylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(m-chloro-p-N-ethoxycarbonyl methylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(o-bromo-p-N-ethoxycarbonyl methylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(o-chloro-p-N-ethoxycarbonyl methylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, [0045]4-(o-fluoro-p-N-ethoxycarbonyl methylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(m-bromo-p-N-chloro ethylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(m-chloro-p-N-chloro ethylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(m-fluoro-p-N-chloro ethylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(o-bromo-p-N-chloro ethylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(o-chloro-p-N-chloro ethylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, 4-(o-fluoro-p-N-chloro ethylamino phenyl)-2,6-JI (trichloromethyl)-s-triazine, etc. are mentioned.

[0046]In addition, the TAZ series by a green chemicals company (for example, TAZ-107, TAZ-110, TAZ-104, TAZ-109, TAZ-140, TAZ-204, TAZ-113, TAZ-123), T series made from PANCHIM (for example) [ T-OMS, T-BMP and ] T-R, T-B, the Ciba-Geigy IRGACURE series. (For example, IRGACURE 651, IRGACURE 184, IRGACURE 500, IRGACURE 1000, IRGACURE 149, IRGACURE 819, IRGACURE 261), DAROKYUA series (for example, DAROKYUA 1173), 4,4'-bis(diethylamino)-benzophenone, 2-(O-benzoyloxime)-1-[4-(phenylthio) phenyl]-1,2-octanedione, the 2-benzyl-2-dimethylamino 4-morpholino butyrophene, a 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, [0047]A 2-(o-KURORU phenyl)-4,5-diphenyl imidazolyl dimer, A 2-(o-fluorophenyl)-4,5-diphenyl imidazolyl dimer, A 2-(o-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl imidazolyl dimer, A 2-(p-methoxyphenyl)-4,5-diphenyl imidazolyl dimer, A 2-(p-dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl imidazolyl dimer, A 2-(2,4-dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl imidazolyl dimer, a 2-(p-methylmercaptophenyl)-4,5-diphenyl imidazolyl dimer, benzoin iso-propyl ether, etc. are used useful.

[0048]A sensitizer and light stabilizer can be used together in these photopolymerization initiators. As the example, benzoin, benzoin methyl ether, benzoin, 9-fluorenone, 2-chloro-9-fluorenone, 2-methyl-9-fluorenone, 9-Antron, 2-bromo-9-Antron, 2-ethyl-9-Antron, 9,10-anthraquinone, 2-ethyl-9,10-anthraquinone, 2-t-butyl-9,10-anthraquinone, 2,6-dichloro-9,10-anthraquinone, Xanthone, 2-methyl xanthone, 2-methoxy xanthone, 2-methoxy xanthone, A thioxan ton, 2,4-diethylthio xanthone, acridone, 10-butyl-2-chloro acridone, Benzyl, dibenzylacetone, p-(dimethylamino) phenyl styryl ketone, p-(dimethylamino) phenyl-p-methyl styryl ketone, benzophenone, p-(dimethylamino) benzophenone (or Michler's ketone), p-(diethylamino) benzophenone, a benzanthrone, etc. a benzothiazole system compound given in JP,51-48516,B, etc. and the tinuvin 1130 and the 400 grades are mentioned.

[0049]Other publicly known initiators other than an above-mentioned photopolymerization initiator can be used for the color content negative-mold hardenability constituent of this invention. The BISHINARU poly kettle ARUDONIRU compound specifically indicated by the U.S. Pat. No. 2,367,660 specification, alpha-carbonyl compound currently indicated by U.S. Pat. No. 2,367,661 and the No. 2,367,670 specification, The acyloin ether currently indicated by the U.S. Pat. No. 2,448,828 specification, The aromatic acyloin compound replaced with alpha-hydrocarbon currently indicated by the U.S. Pat. No. 2,722,512 specification, The polynuclear quinone compound currently indicated by U.S. Pat. No. 3,046,127 and the No. 2,951,758 specification, The combination of the triarylimidazole dimer / p-aminophenyl ketone currently indicated by the U.S. Pat. No. 3,549,367 specification, A benzothiazole system compound / TORIHAROME Chiel s-triazine compound currently indicated by JP,51-48516,B can be mentioned.

[0050]As a total content of a photoinitiator (and publicly known initiator), 0.01 mass % - 50 mass % are preferred to the solid content of said alkalis soluble resin, 1 mass % - 30 mass % are more preferred, and 1 mass % - especially 20 mass % are preferred. If there are few these total contents than 0.01 mass %, it will become difficult to follow a polymerization, and when 50 mass % is exceeded, although conversion becomes large, a molecular weight may become low and film strength may become weak.

[0051]What the thermal polymerization inhibitor besides above is added for to the color content negative-mold hardenability constituent of this invention is preferred. For example, hydroquinone, p-methoxy phenol, di-t-butyl-p-cresol, Pyrogallol, t-butylcatechol, benzoquinone, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-methylene bis (4-methyl-6-t-butylphenol), 2-mercaptobenzimidazole, etc. are useful.

[0052](D) A cross linking agent cross linking agent is activated by acid or the radical generated from the

photoinitiator by the exposure of light or radiation, It reacts to said alkalis soluble resin, and it is used in order to reduce the solubility to the alkali developing solution of an exposed part and to acquire a picture because produce bridge construction or the cross linking agent itself produces bridge construction mutually by combination or polymerization. The purpose of a cross linking agent of heating after image formation and stiffening a pattern enough if needed is also useful.

[0053]Therefore, as a cross linking agent concerning this invention, if bridge construction or a polymerization reaction can perform film hardening, there will be no limitation in particular, For example, the (a) epoxy resin, the (b) methylol group, an alkoxy methyl group, . And were replaced by at least one substituent chosen from an acyloxy methyl group. A melamine compound, a guanamine compound, a glycoluril compound, or an urea compound, (c) Phenolic compound and naphthol compound or hydroxy anthracene compound, and (d) polymerization nature monomer compound \*\* is mentioned. [ which were replaced by the methylol group, the alkoxy methyl group, and at least one substituent chosen from an acyloxy methyl group ]

[0054]They may be any, as long as it has an epoxy group and has cross-linking as the aforementioned (a) epoxy resin, For example, bisphenol A diglycidyl ether, ethylene glycol diglycidyl ether, Butanediol diglycidyl ether, hexanediol diglycidyl ether, Dihydroxybiphenyl diglycidyl ether, phthalic acid diglycidyl ester, Divalent glycidyl group content low molecular weight compounds, such as N and N-diglycidyl aniline, Similarly Trimethylolpropane triglycidyl ether, TORIMECHI roll phenol triglycidyl ether, The trivalent glycidyl group content low molecular weight compound represented by TrisP-PA triglycidyl ether etc., The tetravalent glycidyl group content low molecular weight compound which similarly is represented by pentaerythritol tetraglycidyl ether, tetramethylolbisphenol A tetraglycidyl ether, etc., Similarly Multivalent glycidyl group content low molecular weight compounds, such as dipentaerythritol penta glycidyl ether and dipentaerythritol hexa glycidyl ether, poly glycidyl (meta) acrylate, The glycidyl group content high molecular compound etc. which are represented by the 1,2-epoxy-4-(2-oxilanyl) cyclohexane addition of 2,2-bis(hydroxymethyl)-1-butanol, etc. are mentioned.

[0055]In the case of a melamine compound, in the case of 2-6, a glycoluril compound, a guanamine compound, and an urea compound, as a number which the methylol group, alkoxy methyl group, and acyloxy methyl group which are contained in said cross linking agent (b) have replaced, are 2-4, but. In the case of a melamine compound, in the case of 5-6, a glycoluril compound, a guanamine compound, and an urea compound, it is 3-4 preferably. Hereafter, the melamine compound of the above (b), a guanamine compound, a glycoluril compound, and an urea compound are generally called compound concerning (b) (a methylol group, an alkoxy methyl group, or acyloxy methyl group content).

[0056]The methylol group content compound applied above (b) is obtained by heating the alkoxy methyl group content compound concerning (b) in alcohol under acid catalyst existence, such as chloride, sulfuric acid, nitric acid, and methanesulfonic acid. The acyloxy methyl group content compound applied above (b) is obtained by carrying out mixed stirring of the methylol group content compound concerning (b) with an acyl chloride under basic catalyst existence.

[0057]The example of the compound hereafter applied to (b) which has said substituent is given. As said melamine compound, for example Hexamethylolmelamine, hexamethoxy methylmelamine, The compound which 1-5 of the methylol group of hexamethylolmelamine methoxymethyl-ized, or its mixture, The compound in which 1-5 of the methylol group of hexamethoxy ethylmelamine, hexa acyloxy methylmelamine, and hexamethylolmelamine carried out acyloxy methylation, or its mixture is mentioned.

[0058]As said guanamine compound, for example Tetramethylol guanamine, The compound which methoxymethyl-ized 1-3 methylol groups of tetramethoxy methyl guanamine and tetramethylol guanamine, or its mixture, The compound which carried out acyloxy methylation of the 1-3 methylol groups, tetramethoxy ethyl guanamine, tetra acyloxy methyl guanamine, and tetramethylol guanamine, or its mixture is mentioned.

[0059]As said glycoluril compound, for example Tetramethylol glycoluril, The compound which methoxymethyl-ized 1-3 of the methylol group of tetramethoxy methyl glycoluril and tetramethylol glycoluril, or its mixture, The compound which carried out acyloxy methylation of 1-3 of the methylol group of tetramethylol glycoluril, or its mixture is mentioned.

[0060]As said urea compound, the compound which methoxymethyl-ized 1-3 methylol groups, tetra methylol urea, tetramethoxy methyl urea, and tetra methylol urea, or its mixture, tetramethoxy ethyl urea, etc. are mentioned, for example. The compound concerning these (b) may be used alone and may be used in combination.

[0061]. Were replaced by at least one basis chosen from the cross linking agent, i.e., the methylol group, alkoxy methyl group, and acyloxy methyl group of the above (c). Like the case of said cross linking agent (b), a phenolic compound, a naphthol compound, or a hydroxy anthracene compound controls INTAMIKISHINGU with finishing photoresist according to heat bridge construction, and it raises film strength further. Hereafter, these compounds may be generally called compound concerning (c) (a methylol group, an alkoxy methyl group, or acyloxy methyl group content).

[0062]As the number of the methylol group contained in said cross linking agent (c), an acyloxy methyl group, or alkoxy methyl groups, at least two per monad are required, and the compound in which all of the 2nd place of the phenolic compound used as a skeleton and the 4th place are replaced from a viewpoint of heat cross-linking and



preservation stability is preferred. The naphthol compound used as a skeleton and a hydroxy anthracene compound also have the preferred compound in which all of the ortho position of an OH radical and the para position are replaced. The 3rd place of a phenolic compound or the 5th place may not be replaced, or may have a substituent, also in the naphthol compound, except the ortho position of an OH radical, may not be replaced or may have a substituent.

[0063]The methylol group content compound applied above (c), The 2nd place of a phenolic OH radical or the 4th place uses for a raw material the phenolic OH radical content compound which is a hydrogen atom, and it is obtained by making this react to formalin under existence of basic catalysts, such as sodium hydroxide, a potassium hydrate, ammonia, and tetra alkylammonium hydroxide. The alkoxy methyl group content compound applied above (c) is obtained by heating the methylol group content compound concerning (c) in alcohol under existence of acid catalysts, such as chloride, sulfuric acid, nitric acid, and methanesulfonic acid. The acyloxy methyl group content compound applied above (c) is obtained by making the methylol group content compound concerning (c) react to the bottom acyl chloride of existence of a basic catalyst.

[0064]As a skeleton compound in a cross linking agent (c), the ortho position or the para position of a phenolic OH radical Un-replacing, A phenolic compound, naphthol, a hydroxy anthracene compound, etc. are mentioned, For example, each isomer of phenol and cresol, a 2,3-xyleneol, A 2,5-xyleneol, a 3,4-xyleneol, 3,5-xyleneol, Bisphenols, such as bisphenol A, 4,4'-screw hydroxybiphenyl, TrisP-PA (made by Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), naphthol, dihydroxynaphthalene, 2,7-dihydroxyanthracene, etc. are used.

[0065]As an example of said cross linking agent (c), as a phenolic compound. For example, TORIMECHI roll phenol, Tori (methoxymethyl) phenol, The compound which methoxymethyl-ized 1-2 methylol groups of TORIMECHI roll phenol, Tori methylol-3-cresol, Tori (methoxymethyl)-3-cresol, The compound which methoxymethyl-ized 1-2 methylol groups of Tori methylol-3-cresol, Dimethylol cresol, such as 2,6-dimethylol- 4-cresol, Tetramethylolbisphenol A, tetramethoxy methylbisphenol A, The compound which methoxymethyl-ized 1-3 methylol groups of tetramethylolbisphenol A, Tetramethylol-4,4'-screw hydroxybiphenyl, tetramethoxy methyl-4,4'-screw hydroxybiphenyl, A compound, screw hydroxymethylnaphthalenediol, etc. which methoxymethyl-ized 1-5 methylol groups of the hexamethylol object of TrisP-PA, the hexamethoxy methyl object of TrisP-PA, and the hexamethylol object of TrisP-PA are mentioned.

[0066]As a hydroxy anthracene compound, they are mentioned by 1,6-dihydroxymethyl- 2,7-dihydroxyanthracene etc. and, for example as an acyloxy methyl group content compound, For example, the compound etc. which in part or all carried out acyloxy methylation of the methylol group of the above-mentioned methylol group content compound are mentioned.

[0067]As a desirable thing, in these compounds, TORIMECHI roll phenol, screw hydroxymethyl-p-cresol, The phenolic compound in which tetramethylolbisphenol A, the hexamethylol objects of TrisP-PA (made by Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), or those methylol groups were replaced by both the alkoxy methyl group, and a methylol group and an alkoxy methyl group is mentioned. The compound concerning these (c) may be used alone and may be used in combination.

[0068]Next, aforementioned (d) polymerization nature monomer compound is explained. A compound with the ethylenic unsaturation group which has ethylene in which at least one addition condensation is possible as a polymerization nature monomer compound and which has the not less than 100 \*\* boiling point under ordinary pressure is preferred. Acrylate and methacrylate monofunctional [ as the example /, such as polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, polypropylene-glycol mono- (meta) acrylate, and phenoxyethyl (meta) acrylate, ], [0069]

Poly ethylene glycol di(metha)acrylate, trimethylolethane tri(metha)acrylate, Neopentyl glycol di(metha)acrylate, penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Hexandiol (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (acryloyloxypropyl) ether, The thing which made ethyleneoxide and propylene oxide add to polyfunctional alcohol, such as Tori (AKURIRO yloxy ethyl) isocyanurate, glycerin, and trimethylolethane, and which was formed into back (meta) acrylate, [0070]Urethane acrylate which is indicated in JP,48-41708,B, JP,50-6034,B, and JP,51-37193,A each gazette. Polyester acrylates given in JP,48-64183,A, JP,49-43191,B, and JP,52-30490,B each gazette. Acrylate, methacrylate, etc. of many organic functions, such as epoxy acrylate which are the resultants of an epoxy resin and acrylic acid (meta), can be mentioned. What is introduced as a photoresist monomer and oligomer is mentioned to Japanese adhesion association magazine Vol.20, No.7, and 300-308 pages.

[0071]Said cross linking agent (a) Although it changes with raw materials as a total content in the color content negative-mold hardenability constituent of - (d), 1 - 70 mass % is preferred to the solid content of this constituent, 5 - 50 mass % is more preferred, and especially 7 - 30 mass % is preferred.

[0072](E) When preparing the color content negative-mold hardenability constituent of solvent this invention, generally a solvent is used. A solvent will not be limited especially fundamentally, if the solubility of each ingredient and the spreading nature of a color content negative-mold hardenability constituent are satisfied, but it is preferred to be especially chosen in consideration of the solubility of a color and binder resin, spreading nature, and safety.

[0073]As said solvent, ester species, for example, ethyl acetate, acetic acid-n-butyl, Isobutyl acetate, formic acid



amyl, isoamyl acetate, isobutyl acetate, butyl propionate, Isopropyl butyrate, ethyl-butylate, butyl butyrate, alkyl ester, methyl lactate, ethyl lactate, oxymethyl-acetate, oxyethyl acetate, oxybutyl acetate, methoxy methyl-acetate, methoxy ethyl acetate, methoxy butyl acetate, and ethoxymethyl acetate, ethoxyethyl acetate, etc.; [0074]3-oxypropionic acid alkyl ester, such as 3-oxyethyl propionate and 3-oxyethyl propionate. For example, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxymethyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, \*\*; 2-hydroxypropanoic acid methyl, 2-hydroxypropanoic acid ethyl, 2-hydroxypropanoic acid alkyl ester, such as 2-hydroxypropanoic acid propyl. For example, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic acid propyl, 2-ethoxymethyl propionate, 2-ethoxyethyl propionate, 2-oxy-2-methylpropionic acid methyl, 2-oxy-2-methylpropionic acid ethyl, 2-methoxy-2-methylpropionic acid methyl, 2-ethoxy-2-methylpropionic acid ethyl etc.; methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, 2-oxobutanoic acid methyl, 2-oxobutanoic acid ethyl, etc.;

[0075]Ether, for example, diethylene glycol dimethyl ether, a tetrahydrofuran, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, diethylene glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, diethylene-glycol monobutyl ether, Propylene glycol methyl ether, propylene-glycol-methyl-ether acetate, propylene glycol ethyl ether acetate, propylene glycol propyl ether acetate, etc.;

[0076]Ketone, for example, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, 2-heptanone, 3-heptanone, etc.; aromatic hydrocarbon, for example, toluene, xylene, etc. are preferred.

[0077]Among these 3-ethoxymethyl propionate, 3-ethoxyethyl propionate, Ethylcellosolve acetate, ethyl lactate, diethylene-glycol JIMETERU ether, Butyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, 2-heptanone, cyclohexanone, ethylcarbitol acetate, butylcarbitol acetate, propylene glycol methyl ether, propylene-glycol-methyl-ether acetate, etc. are more preferred.

[0078](Other ingredients) It is made [ blending various additives, for example, a bulking agent, high molecular compounds other than the above, a surface-active agent, an adhesion accelerator, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a condensation inhibitor, etc., or ] to the color content negative-mold hardenability constituent of this invention if needed.

[0079]As an example of said various additives, bulking agent; polyvinyl alcohol, such as glass and alumina, High molecular compounds other than binding resin, such as polyacrylic acid, polyethylene-glycol monoalkyl ether, and poly phloroalkyl acrylate; The Nonion system, Surface-active agents, such as a cation system and an anionic system; Vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, vinyltris (2-methoxyethoxy) Silang, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-glycidoxypopyltrimethoxysilane, 3-glycidoxypopylmethyldimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Adhesion accelerator; 2,2-Thiobis, such as 3-chloropropylmethyldimethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, and 3-mercapto propyltrimethoxysilane (4-methyl-6-t-butylphenol), Antioxidants, such as 2,6-di-t-butylphenol; condensation inhibitors, such as ultraviolet ray absorbent [ such as a 2-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole and alkoxy benzophenone, ]; and sodium polyacrylate, can be mentioned.

[0080]moreover -- the case where promote the alkali solubility of light or a radiation sheep irradiation part, and further improvement in the development nature of the color content negative-mold hardenability constituent of this invention is aimed at -- this constituent -- organic carboxylic acid -- with a molecular weight of 1000 or less low-molecular-weight organic carboxylic acid can be added preferably. Specifically, for example Formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, a valeric acid, a pivalic acid, Aliphatic monocarboxylic acid, such as caproic acid, diethylacetic acid, enanthic acid, and caprylic acid; Oxalic acid, Malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, Azelaic acid, sebacic acid, a brasylic acid, methylmalonic acid, ethylmalonic acid, Aliphatic dicarboxylic acid, such as dimethylmalonic acid, methylsuccinic acid, tetramethyl succinic acid, and citraconic acid; Tricarballic acid, Aliphatic series tricarboxylic acid, such as aconitic acid and camphoronic acid; Benzoic acid, Aromatic monocarboxylic acids, such as toluic acid, cumin acid, HEMERITO acid, and mesitylene acid; Phthalic acid, Isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, trimesic acid, mellophanic acid, Aromatic polycarboxylic acids, such as pyromellitic acid; the carboxylic acid of others, such as phenylacetic acid, hydratropic acid, hydrocinnamic acid, mandelic acid, phenylsuccinic acid, an atropic acid, cinnamic acid, methyl cinnamate, cinnamic acid benzyl, Singh NAMIRIDEN acetic acid, coumaric acid, and Ung Bell acid, is mentioned.

[0081]In the manufacturing method of the light filter of this invention, On a substrate a color content negative-mold hardenability constituent as stated above Spin coating, flow casting spreading, The coloring pattern of a negative mold is formed by applying with coating methods, such as roll coating, forming a radiation-sensitive constituent layer, exposing this layer via a predetermined mask pattern (it irradiates with light or radiation), and developing negatives with a developing solution (image formation process). The curing process which hardens with heating the coloring pattern formed of necessity may be included. In production of a light filter, the light filter which consists of desired hue is producible because only the desired number of hue repeats said image formation process (and necessity curing process). In this case, especially as the light used or radiation, ultraviolet rays,

such as g line and i line, are used preferably.

[0082]The soda glass used for a liquid crystal display element etc. as said substrate, for example, A complementary metal oxide semiconductor (CMOS), the thing which made the transparent conducting film adhere to Pyrex (R) glass, silica glass, and these, the photoelectric conversion element substrate used for an image sensor etc., for example, a silicon substrate etc., etc., etc. are mentioned. The black stripe in which these substrates isolate each pixel may be formed. On these substrates, an under coat may be provided as occasion demands for adhesion improvement with an upside layer, the nonproliferation of a substance, or flattening of a substrate face.

[0083]As said developing solution, while dissolving the non-irradiation part of the color content negative-mold hardenability constituent of this invention, the irradiation part can use anythings, if it consists of a presentation which is not dissolved. Specifically, the various combination and alkaline solution of an organic solvent can be used. The above-mentioned solvent used as said organic solvent when preparing the color content negative-mold hardenability constituent of this invention is mentioned.

[0084]As said alkaline solution, for example Sodium hydroxide, a potassium hydrate, Sodium carbonate, silic acid sodium, meta-silic acid sodium, an ammonia solution, Ethylamine, diethylamine, dimethylethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammoniumhydroxide, Kolin, pyrrole, piperidine, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0] In alkaline compounds, such as-7-undecene, concentration is preferred for 0.001 to 10 mass %, and the alkaline aqueous solution which dissolves so that it may become 0.01 – 1 mass % preferably. When the developing solution which consists of such an alkaline aqueous solution is used, generally after-development water washes.

[0085]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples, unless the main point is exceeded. A "part" is a mass basis as long as there is no notice especially. Organic solvent soluble dye is only called a "color" among this example.

[0086](Example 1)

To the synthetic three necked flask of the alkalis soluble resin P-1, 1) 105.73 g of benzyl methacrylate, The methacrylic acid 17.22g, 26.03 g of methacrylic acid-2-hydroxyethyl, And 600 g of 2-methoxy propanol was taught, agitating equipment, the flowing-back condenser tube, and the thermometer were attached, catalyst amount addition of the polymerization initiator V-65 (made by Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) was carried out at 70 \*\* under the nitrogen air current, and it stirred for 8 hours. It was dropped stirring the obtained resin solution violently to the ion exchange water of 20L, and white powder was obtained. Then, vacuum drying of this white powder was carried out under 40 \*\* for 24 hours, and 141 g of resin CP-1 was obtained.

[0087]When the composition ratio of obtained CP-1 was measured by <sup>13</sup>C-NMR, it was benzyl methacrylate / methacrylic acid / methacrylic acid-2-hydroxyethyl =6/2/2 (mole ratio). When the molecular weight of the CP-1 was measured in GPC, the weight average molecular weight Mw was 23,000, number average molecular weight Mn was 9,200, and the molecular-weight-distribution Mw/Mn was 2.5.

[0088]This CP-1 (50g) was dissolved in 500 ml of acetone, and the hexane 2L was made to reprecipitate. When dissolved the precipitating part in 200 ml of acetone again, the hexane 1L was made to reprecipitate and this sediment was dried, resin P-1((A) alkalis soluble resin concerning this invention)25g with narrow molecular weight distribution was obtained. The composition ratios of P-obtained 1 were benzyl methacrylate / methacrylic acid / methacrylic acid-2-hydroxyethyl =6/2/2 (mole ratio). When the molecular weight of P-1 was measured in GPC, the weight average molecular weight Mw was 45,000, number average molecular weight Mn= was 37,500, and the molecular-weight-distribution Mw/Mn was 1.2.

[0089]

2) Preparation and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate of a color content negative-mold hardenability constituent — 70 copies (PGMEA)

– Ethyllactate — Ten copy and the aforementioned alkalis soluble resin P-1 — Five copy and dipentaerythritol hexaacrylate — Eight copy and polymerization inhibitor (p-methoxy phenol) — 0.004 copy and fluorochemical surfactant . — 0.4 copy (F-475, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

– Photopolymerization initiator (TAZ-107, green chemicals company make) — One copy and yellow dye — 4.4 copies (Valifast Yellow1101, product made from Orient Chemical industry) were mixed, it dissolved, and the color content negative-mold hardenability constituent (1) of this invention was prepared.

[0090]3) After cleaning ultrasonically the creation glass substrate (Corning 1737) of a glass substrate with an under coat with NaOH water 1%, rinsing and dehydration bake (200 \*\*/30 minutes) were performed. Subsequently, on the glass substrate after washing, the resist CT solution (product made from Fuji Photo Film Arch) was applied using the spin coater so that it might become 2 micrometers of thickness, stoving was carried out at 220 \*\* for 1 hour, and the hardening layer (under coat) was formed.

[0091]4) Exposure and development of a color content negative-mold hardenability constituent (image formation process)

On the under coat of the glass substrate with an under coat obtained by said 3, the color content negative-mold hardenability constituent (1) obtained by said 2 was applied using the spin coater so that thickness might be set

to 2 micrometers, and it prebaked for 120 seconds at 120 \*\*. Subsequently, i line reduced-projection-exposure device was used, the coating film was irradiated through the mask on the wavelength of 365 nm, after-exposure 60%CD-2000 (product made from Fuji Photo Film Arch) developing solution was used, and negatives were developed during the second at 26 \*\*. Subsequently, after rinsing for 20 seconds with a stream, spray drying was carried out and the yellow pattern image was obtained. Image formation was checked by the usual method by an optical microscope and SEM photograph observation.

[0092]5) Evaluation sensitivity calculated the optimum light exposure ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) which a 2-micrometer square pattern reproduces by 1:1 from the coating film, and made this the index which shows sensitivity. It is shown that the one where a value is smaller is high sensitivity. The remaining rate of membrane after development was evaluated with the ratio ( $T_1/T_0 \times 100\%$ ) of the thickness ( $T_1$ ) after the pattern formation to the thickness ( $T_0$ ) of the coating film before pattern formation (after development). In this example, it is  $T_0=2\text{micrometer}$ . The pattern profile did SEM photograph observation of the substrates face of a 2-micrometer square pattern, and the wall angle (acute angle) to make, evaluated O for what exists 85 degrees or more, and evaluated \*\* and the thing of 80 degrees or less for 80 to 85 degrees as x. The result of the above-mentioned evaluation is shown in the following table 2.

[0093](Examples 2-5, comparative examples 1-2) In preparation of the color content negative-mold hardenability constituent (1) of Example 1, Except having used alkalis-soluble-resin P-2 to P-5, and CP-1 - CP-2 which are replaced with the alkalis soluble resin P-1, and are shown in the following table 1, respectively, like Example 1, color content negative-mold hardenability constituent (2) - (7) was prepared, and also the pattern image was formed. The alkalis soluble resin P-4 and P-5 can be obtained by a method similar to composition of the alkalis soluble resin P-1 of Example 1. CP-1 is the resin obtained in the process in which P-1 of Example 1 is obtained. The same method as Example 1 estimated the pattern image formed with each color content negative-mold hardenability constituent. The result of evaluation is shown in the following table 2.

[0094]

[Table 1]

	組成物	アルカリ可溶性樹脂	組成	数平均分子量	分子量分布
実施例2	(2)	P-2	VP-8000ポリp-ヒドロキシスチレン (日本曹達(株)製)	7,800	1.05
実施例3	(3)	P-3	ポリm-ヒドロキシスチレン (アニオン重合品)	5,800	1.40
実施例4	(4)	P-4	ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (7/3モル比)	15,000	1.07
実施例5	(5)	P-5	ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (7/3モル比)	15,000	1.55
比較例1	(6)	CP-1	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体 (6/2/2モル比)	9,200	2.5
比較例2	(7)	CP-2	ポリp-ヒドロキシスチレン	8,000	1.80

[0095](Examples 6-7) In Example 1, it replaced with the color content negative-mold hardenability constituent (1), and the pattern image was formed like Example 1 except having used the color content negative-mold hardenability constituent (8) or (9) which mixed the following presentation, and was dissolved and obtained, respectively. The same method as Example 1 estimated the pattern image formed respectively. The result of evaluation is shown in the following table 2.

[0096]

[A presentation of a color content negative-mold hardenability constituent (8)]

- Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate — 70 copies (PGMEA)
- Ethyllactate — Ten copy and the aforementioned alkalis soluble resin P-1 — Five copy and dipentaerythritol hexaacrylate — Eight copy and polymerization inhibitor (p-methoxy phenol) — 0.004 copy and fluorochemical surfactant . — 0.4 copy (F-475, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)
- Photopolymerization initiator (TAZ-107, green chemicals company make) — One copy and blue dye — 5.2 copies (Valifast Blue2620, product made from Orient Chemical industry)
- Yellow dye — 0.2 copy (Valifast Yellow1101, product made from Orient Chemical industry)

[0097]

[A presentation of a color content negative-mold hardenability constituent (9)]

- Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate — 70 copies (PGMEA)
- Ethyllactate — Ten copy and the aforementioned alkalis soluble resin P-2 (refer to said table 1) — Six copy

and dipentaerythritol hexaacrylate — Ten copy and polymerization inhibitor (p-methoxy phenol) — 0.004 copy and fluorochemical surfactant . — 0.4 copy (F-475, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

— Photopolymerization initiator (TAZ-107, green chemicals company make) — One copy and red dye — 2.2 copies (Valifast Red1360, product made from Orient Chemical industry)

[0098](Comparative examples 3-4) In Example 1, it replaced with the color content negative-mold hardenability constituent (1), and the pattern image was formed like Example 1 except having used the color content negative-mold hardenability constituent (10) or (11) which mixed the following presentation, and was dissolved and obtained, respectively. The same method as Example 1 estimated the pattern image formed respectively. The result of evaluation is shown in the following table 2.

[0099]

[A presentation of a color content negative-mold hardenability constituent (10)]

— Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate — 70 copies (PGMEA)

— Ethyllactate — Ten copy and aforementioned alkalis-soluble-resin CP-1 (refer to example 1) — Five copy and dipentaerythritol hexaacrylate — Eight copy and polymerization inhibitor (p-methoxy phenol) — 0.004 copy . — Fluorochemical surfactant — 0.4 copy (F-475, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

— Photopolymerization initiator (TAZ-107, green chemicals company make) — One copy and blue dye — 5.2 copies (Valifast Blue2620, product made from Orient Chemical industry)

— Yellow dye — 0.2 copy (Valifast Yellow1101, product made from Orient Chemical industry)

[0100]

[A presentation of a color content negative-mold hardenability constituent (11)]

— Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate — 70 copies (PGMEA)

— Ethyllactate — Alkalis-soluble-resin CP-2 used by ten copy and the comparative example 2 — Six copies (refer to said table 1)

— Dipentaerythritol hexaacrylate — Ten copy and polymerization inhibitor (p-methoxy phenol) — 0.004 copy and fluorochemical surfactant — 0.4 copy (F-475, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

— Photopolymerization initiator (TAZ-107, green chemicals company make) — One copy and red dye — 2.2 copies (Valifast Red1360, product made from Orient Chemical industry)

[0101]

[Table 2]

	感度 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	残膜率 (T <sub>1</sub> /T <sub>0</sub> )	パターン プロファイル
実施例1	400	93%	○
実施例2	430	92%	○
実施例3	440	95%	○
実施例4	480	94%	○
実施例5	450	95%	○
実施例6	320	92%	○
実施例7	300	94%	○
比較例1	720	83%	×
比較例2	650	82%	△
比較例3	530	81%	×
比較例4	520	84%	△

[0102](Example 8) On the under coat of the glass substrate with an under coat created in Example 1, the color content negative-mold hardenability constituent (1) obtained in Example 1 was applied, a 2-micrometer square pattern was exposed and developed to this coating film, and heat-treatment was performed for 5 minutes at 200 \*\*. Then, the color content negative-mold hardenability constituent (8) obtained in Example 6 on this pattern was again applied to a thickness of 2 micrometers, and it prebaked for 120 seconds at 120 \*\*. Pattern exposure was carried out again, this coating film was developed, and the pattern of cyanogen was formed between yellow patterns. After having performed heat-treatment for 5 minutes at 200 \*\*, applying to a thickness of 2 micrometers again the color content negative-mold hardenability constituent (9) obtained in Example 7 and prebaking for 120 seconds at 120 \*\*, pattern exposure was carried out again, negatives were developed, and the pattern of magenta was formed between the patterns of yellow and a cyan color. Then, heat-treatment was performed for 5 minutes at 200 \*\*, and the light filter of three colors of yellow, cyanogen, and magenta was formed on one substrate. The mixed colors of the color between unique patterns did not happen, but each color showed the rectangle profile.

[0103]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-295432

(P2003-295432A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-コード* (参考)
G 0 3 F 7/032		G 0 3 F 7/032	2 H 0 2 5
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	G 0 2 F 1/1335	5 0 5 2 H 0 9 1
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-96357(P2002-96357)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 丹 史郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染料含有ネガ型硬化性組成物、カラーフィルタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 感度が高く、塗布膜としたときの現像後における残膜率の高い染料含有ネガ型硬化性組成物並びにこれよりなるカラーフィルタを提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性樹脂、有機溶剤可溶性染料、光開始剤、及び架橋剤を少なくとも含む感光性樹脂組成物において、前記アルカリ可溶性樹脂の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を1.6~1.05の範囲とする。

(2)

特開2003-295432

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 有機溶剤可溶性染料、(C) 光開始剤、及び(D) 架橋剤を少なくとも含む染料含有ネガ型硬化性組成物において、前記アルカリ可溶性樹脂の分子重分布(Mw/Mn)が1.6~1.05の範囲にあることを特徴とする染料含有ネガ型硬化性組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物を用いてなることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項3】 請求項1に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物を基板上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してネガ型パターンを形成する工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子(LCD)や固体撮像素子(CCD、CMOSなど)等に用いられるカラーフィルタを構成する着色画像の形成に好適な染料含有ネガ型硬化性組成物、並びに該染料含有ネガ型硬化性組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタを作製する方法としては、染色法、印刷法、電着法及び顔料分散法が知られている。前記染色法は、ゼラチン、グリュウ、カゼイン等の天然樹脂、あるいはアミン変性ポリビニルアルコール等の合成樹脂からなる染色基材を酸性染料等の染料で染色してカラーフィルタを作製する方法である。該染色法では、染料を用いるため、耐光性及び耐熱性及び耐湿性等に問題がある。他、大画面では染色及び固着特性を均一にコントロールすることが難しいため色ムラが発生し易く、また、染色に際しては防染層を必要とするために工程が煩雑になる等の問題点を有する。

【0003】前記電着法は、予め透明電極を所定のパターンで形成しておき、溶媒中に溶解又は分散した顔料を含む樹脂をイオン化させ、電圧を印加して着色画像をパターン状に形成することによってカラーフィルタを作製する方法である。電着法では、表示用の透明電極以外にカラーフィルタ形成用の透明電極の製膜とエッチング工程を含むフォトリソ工程が必要であるが、その際にショートがあると、微欠陥になり歩留まりの低下を来す。また、原理上ストライプ配列以外、例えばモザイク配列には適用が困難であり、更には透明電極の管理が難しい等の問題点がある。

【0004】前記印刷法は、熱硬化樹脂又は紫外線硬化樹脂に顔料を分散したインクを用いてオフセット印刷等の印刷によってカラーフィルタを作製する簡便な方法で

2

一のゲル化した部分による欠陥が発生し易いこと、印刷精度に伴う位置精度や線幅精度及び平面平滑性の点で問題がある。

【0005】前記顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感光性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルタを作製する方法である。この方法は、顔料を用いるため光や熱等に安定であると同時に、フォトリソ法によってパターンニングするため位置精度にも十分優れており、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルタの作製に好適である。

【0006】顔料分散法によりカラーフィルタを作製するには、ガラス基板上に着色感光性組成物をスピンコーターやロールコーター等により塗布し、乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光し、現像することにより着色画素が得られ、この操作を色数に応じて繰り返すことによりカラーフィルタを得ることができる。

【0007】顔料分散法としては、特開平1-102469号、特開平1-152499号、特開平2-181704号、特開平2-199403号、特開平4-76062号、特開平5-273411号、特開平6-184482号、特開平7-140654号の各公報に記載され、アルカリ可溶性樹脂としての光重合性モノマーと光重合開始剤とを用いたネガ型感光性組成物が開示されている。

【0008】しかしながら、近年、固体撮像素子用のカラーフィルタにおいては、更なる高精細化が望まれている。ところが、従来の顔料分散系では本質的に解像度が向上せず、また顔料の粗大粒子による色ムラが発生する等の問題があるため、固体撮像素子のように微細パターンが要求される用途には適さなかった。かかる問題を解決するため、色材として染料を用いる技術が提案されている。

【0009】染料を使用した感光性組成物には、光酸発生剤や光ラジカル開始剤と架橋剤を併用するネガ型が提案されており、例えば、特開平6-75375号、特開平8-211599号、特開平8-220753号、特開平6-51514号などの公報により開示されている。

【0010】しかし、染料は本質的に光吸収剤として作用するため、照射光を吸収してしまい、結果として感度が低く、しかも十分な硬化性が得られず、現像後における膜減りが大きいため、これらの改良が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。本発明は、感度が高く、塗布膜としたときの現像後における残膜率の高い染料含有ネガ型硬化性組成物、及び前記染料含有ネガ型硬化性組成物よりなり、透

(3)

特開2003-295432

3

ことを目的とする。並びに、前記カラーフィルタの製造方法であって、硬化度の高いパターンを高感度に形成でき、現像による膜減りを抑制して形状、膜厚の良好な高解像度のカラーフィルタを形成することができるカラーフィルタの製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、染料含有の組成物を用いたカラーフィルタの良化技術に関し鋭意検討を重ねた結果、有機溶剤可溶性染料を含む硬化性組成物中のアルカリ可溶性樹脂が特定の範囲の分子量分布を有することで前記目的を達成できるとの知見を得、本発明に至った。

【0013】前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

(1) (A)アルカリ可溶性樹脂、(B)有機溶剤可溶性染料、(C)光開始剤、及び(D)架橋剤を少なくとも含む染料含有ネガ型硬化性組成物において、前記アルカリ可溶性樹脂の分子量分布(Mw/Mn)が1.6~1.05の範囲にあることを特徴とする染料含有ネガ型硬化性組成物である。アルカリ可溶性樹脂の分子量分布Mw/Mnを上記のような小さい範囲にすることで、組成物自体の感度を向上し得ると共に、現像による塗布膜の膜減りを抑制でき、膜厚が均一で矩形の形状の良好な解像度の高いカラーフィルタを高感度に形成することができる。

【0014】(2) 前記(A)アルカリ可溶性樹脂が、カルボン酸基を有する(メタ)アクリレート系樹脂である前記(1)に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物である。

(3) 前記(A)アルカリ可溶性樹脂が、フェノール性水酸基を有する樹脂である前記(1)に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物である。

【0015】(4) 前記(1)~(3)のいずれか1項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物を用いてなることを特徴とするカラーフィルタである。

【0016】(5) 前記(1)~(3)のいずれか1項に記載の染料含有ネガ型硬化性組成物を基板上に塗布後、マスクを通して露光し、現像してネガ型パターンを形成する工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法である。前記カラーフィルタの製造方法において、所望の色相よりなるカラーフィルタを製造するときには、前記工程が所望の色相数だけ繰り返される。また、必要に応じて、前記ネガ型パターンを加熱硬化する工程を有する態様も好適である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物、並びにそれを使用したカラーフィルタ及びその製造方法について詳述する。本発明の染料含有ネガ

4

剤を少なくとも含んで構成され、前記(A)アルカリ可溶性樹脂の分子量分布(Mw/Mn)を1.6~1.05の範囲とする。また、好ましくは(E)溶剤を含み、場合により他の成分を含んで構成される。以下、各成分について説明する。

【0018】(A)アルカリ可溶性樹脂

アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有するポリマー、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられ、また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体が有用である。

【0019】上記のほか、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等や、ポリヒドロキシステレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニールピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニールアルコール、等も有用である。また、親水性を有するモノマーを共重合してもよく、この例としては、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級又は3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

【0020】その他、前記親水性を有するモノマーとして、テトラヒドロフルフリル基、燐酸、燐酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸及びその塩、モルホリンエチル基等を含んでなるモノマー等も有用である。

【0021】また、架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有するポリマー等も有用である。また、硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス(4-



(4)

特開2003-295432

5

【0022】これら各種樹脂の中でも、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシステレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、(メタ)アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

【0023】前記(メタ)アクリル系樹脂としては、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、アリル(メタ)アクリレート、等から選ばれるモノマーからなる共重合体が好ましく、カルボン酸基を有するものが特に好ましい。

【0024】また、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂も有用である。前記フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、ポリヒドロキシステレン系樹脂が挙げられる。具体的には、p-ヒドロキシステレン樹脂、m-ヒドロキシステレン樹脂、o-ヒドロキシステレン樹脂及びこれらの共重合体、ヒドロキシステレンとスチレンとの共重合体、ヒドロキシステレンとアセトキシステレンとの共重合体、ヒドロキシステレンと前記(メタ)アクリル系樹脂(モノマー)との共重合体などが挙げられる。

【0025】更にまた、例えば、ノボラック樹脂、ビニル重合体等のアルカリ可溶性フェノール樹脂も有用である。前記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合させて得られるものが挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、キシレノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、ビスフェノールA等が挙げられる。これらフェノール類は、単独であるいは2種以上組合わせて用いることができる。アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられる。ノボラック樹脂として具体的には、例えば、メタクレゾール、パラクレゾール若しくはこれらの混合物とホルマリンとの縮合生成物が挙げられる。

【0026】本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物においては、該組成物に含有するアルカリ可溶性樹脂全体における分子量分布(重量平均分子量 $M_w$ /数平均分子量 $M_n$ )を1.6~1.05の範囲とすることが必須である。上述のアルカリ可溶性樹脂を2種以上併用する場合、分子量分布が上記範囲にある2種以上を併用してもよいし、上記範囲を満たす限り、分子量分布が上記範囲にあるアルカリ可溶性樹脂の1種若しくは2種以上と上

6

脂の分子量分布を上記範囲とすることにより、組成物の高感度化が図れ、該組成物により塗布形成された塗膜の現像後における残膜率を高めることができる。その結果、パターン形状および膜厚を所望の範囲に均一に形成することができ、解像度が高く色相の良好なカラーフィルタを作製することができる。

【0028】更に、前記分子量分布の中でも、現像後のプロファイルの矩形性をより維持できる点で、1.4~1.1の範囲にあることが好ましい。また、アルカリ可溶性樹脂としては、その数平均分子量 $M_n$ (GPC法で測定されたポリスチレン換算値)が $1000 \sim 2 \times 10^4$ の重合体が好ましく、 $2000 \sim 1 \times 10^4$ の重合体がより好ましく、 $4000 \sim 5 \times 10^4$ の重合体が特に好ましい。

【0029】上記分子量分布の範囲にあるアルカリ可溶性樹脂を得るためには、公知の重合方法(例えば、リビングアニオン重合法、リビングカチオン重合法、リビングラジカル重合法)を適用し、直接分子量分布の狭い樹脂を合成することが好ましいが、その他にも溶剤分別法(樹脂を良溶剤に溶解した後、貧溶媒に混合し高分子量成分のみ析出させて分子量分布の狭い樹脂を得る方法)やカラムクロマトグラフィーを用いた分子量分離、超臨界流体を用いた分画などの方法を用いることができる。

【0030】アルカリ可溶性樹脂の染料含有ネガ型硬化性組成物における含有量としては、該組成物の全固形分に対して10~90質量%が好ましく、20~80質量%がより好ましく、30~70質量%が特に好ましい。

【0031】(B)有機溶剤可溶性染料

有機溶剤可溶性染料としては、カラーフィルタとして望ましいスペクトルを有し、且つ後述の溶剤、若しくは前記アルカリ可溶性樹脂含有の溶液に必要な濃度を溶解し得、経時による析出、凝集などを起こさないことが必要である。このような染料としては、カラーインデックスに記載されたC. I. Solvent Colour等から適宜選定できる。油溶性染料、酸性染料、分散染料、反応性染料、直接染料等からも溶剤溶解性とスペクトルが適合した染料を選定可能である。

【0032】具体的には、以下に例示される染料が挙げられるが、使用する溶剤やアルカリ可溶性樹脂含有の溶液に可溶であればこの限りでない。黄系染料では、Valifast Yellow 1101、1108、同3108、同3120、同4120、同1151、同3150、Ori Yellow 129、赤系染料では、Valifast Red 1306、同1308、同1360、同3304、同3311、同2320、同3305、同3320、Valifast Pink 2310 N、PCRed 136 P、青系染料では、Valifast Blue 2610、同1603、同1605、同

(5)

特開2003-295432

7

【0033】中でも、Valifast Yellow 1108, 同3120, 同1151同1101, 同3108, Valifast Red1360, 同3304, 同3311, Valifast Pink2310N, PCRed136P, Valifast Blue 2610, 同2620, 同2606, 等がより好ましく、Valifast Yellow3120, 同1151, 同1101, Valifast Red1360, 同3304, 同3311, Valifast Pink2310N, Valifast Blue2610, 同2620, 同2606, 等が特に好ましい。

【0034】前記有機溶剤可溶性染料は、目的のスペクトルを得るために、2種以上を混合して用いることができる。また、有機溶剤可溶性染料の含有量としては、目的のスペクトル及び膜厚により異なるが、染料含有ネガ型硬化性組成物の全固形分に対して、1～50質量%が好ましく、5～45質量%がより好ましく、8～30質量%が特に好ましい。

【0035】(C) 光開始剤

光開始剤は、光（放射線を含む）の照射により後述の架橋剤の架橋反応及び重合反応を開始できるものであれば特に限定されないが、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト、安全性等の観点で選ばれることが好ましい。尚、本明細書中においては「光」の語は放射線を含むものとする。

【0036】光開始剤には、光酸発生剤、光重合開始剤等が含まれ、適宜選択した1種を、あるいは2種以上を組合せて含有することができる。前記光重合開始剤としては、例えば、ハロメチルオキサジアゾール化合物及びハロメチル-s-トリアジン化合物から選択される少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、ロフオン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、オキシム系化合物、等が挙げられる。

【0037】ハロメチルオキサジアゾール化合物である活性ハロゲン化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の2-ハロメチル-5-ビニル-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物等や、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、等が挙げられる。

【0038】ハロメチル-s-トリアジン系化合物である活性ハロゲン化合物としては、特公昭59-1281号公報に記載のビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2-

8

2, 6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物、等が挙げられる。

【0039】具体的な例として、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2, 6-ビス(トリクロロメチル)-4-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 6-ビス(トリクロロメチル)-4-(4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1, 3-ブタジエニル)-s-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-ブトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-メトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、

【0040】2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-[4-(2-ブトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(2-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-5-メチル-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(5-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(6-エトキシ-ナフト-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4, 5-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、

【0041】4-[p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、

(6)

特開2003-295432

9

10

ートリアジン、4- (p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (p-N, N-ジ(フェニル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (p-N-クロロエチルカルボニルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、

【0042】4- (p-N- (p-メトキシフェニル)カルボニルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-プロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-プロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (o-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、

【0043】4- (o-プロモ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (o-プロモ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (o-クロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-プロモ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-クロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、

【0044】4- (m-プロモ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-プロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-プロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、

エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (o-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、

【0045】4- (o-プロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-プロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-クロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (m-プロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (o-プロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (o-クロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン、4- (o-プロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-ートリアジン等が挙げられる。

【0046】その他、みどり化学社製のTAZシリーズ(例えば、TAZ-107、TAZ-110、TAZ-104、TAZ-109、TAZ-140、TAZ-204、TAZ-113、TAZ-123)、PANCHIM社製のTシリーズ(例えば、T-OMS、T-BMP、T-R、T-B)、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ(例えば、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イルガキュア819、イルガキュア261)、ダロキュアシリーズ(例えばダロキュア1173)、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタンジオン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-モルホリノブチロフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、

【0047】2-(o-クロルフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二置体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二置体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二置体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二置体、2-(p-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二置体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二置体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二置体、ベンゾインイソプロピルエーテル、等も有用に用い

(7)

特開2003-295432

11

剤を併用することができる。その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノ、2-エチル-9, 10-アントラキノ、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、ジベンジルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(又はミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物等や、チヌビン1130、同400等が挙げられる。

【0049】本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物には、上述の光重合開始剤のほか他の公知の開始剤を使用することができる。具体的には、米国特許第2, 367, 660号明細書に開示されているビスナールポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2, 367, 661号及び第2, 367, 670号明細書に開示されている $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に開示されている $\alpha$ -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 127号及び第2, 951, 758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3, 549, 367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物、等を挙げることができる。

【0050】光開始剤(及び公知の開始剤)の総含有量としては、前記アルカリ可溶性樹脂の固形分に対して、0.01質量%~50質量%が好ましく、1質量%~30質量%がより好ましく、1質量%~20質量%が特に好ましい。該総含有量が、0.01質量%より少ないと重合が進み難くなることがあり、50質量%を超えると、重合率は大きくなるが分子量が低くなり膜強度が弱くなることがある。

【0051】本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物には、以上のほか、更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましい。例えば、ハイドロキノ、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロー

12

2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

【0052】(D) 架橋剤

架橋剤は、光若しくは放射線の照射により光開始剤から発生した酸若しくはラジカルにより活性化され、前記アルカリ可溶性樹脂と反応して架橋を生じたり、架橋剤自身が相互に結合若しくは重合によって架橋を生じさせることで、露光部分のアルカリ現像液への溶解性を低下させて画像を得る目的で用いられる。また、必要に応じて、画像形成後に加熱してパターンを十分硬化させる目的でも架橋剤が有用である。

【0053】したがって、本発明に係る架橋剤としては、架橋又は重合反応により膜硬化を行えるものであれば特に限定はなく、例えば、(a) エポキシ樹脂、(b) メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物又はヒドロキシアントラセン化合物、(d) 重合性モノマー化合物、が挙げられる。

【0054】前記(a) エポキシ樹脂としては、エポキシ基を有し、かつ架橋性を有するものであればいずれであってもよく、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビスフェニルジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、N, N-ジグリシジルアニリン等の2価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールフェノールトリグリシジルエーテル、T r i s P-P Aトリグリシジルエーテル等に代表される3価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラメチロールビスフェノールAテトラグリシジルエーテル等に代表される4価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ジペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル等の多価グリシジル基含有低分子化合物、ポリグリシジル(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシランル)シクロヘキサン付加物等に代表されるグリシジル基含有高分子化合物、等が挙げられる。

【0055】前記架橋剤(b)に含まれるメチロール

(8)

特開2003-295432

13

14

コールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は2～4であるが、好ましくはメラミン化合物の場合5～6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は3～4である。以下、前記(b)のメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物及びウレア化合物を総じて、(b)に係る(メチロール基、アルコキシメチル基又はアシロキシメチル基含有)化合物という。

【0056】前記(b)に係るメチロール基含有化合物は、(b)に係るアルコキシメチル基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒存在下、加熱することにより得られる。前記(b)に係るアシロキシメチル基含有化合物は、(b)に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下、アシルクロリドと混合撹拌することにより得られる。

【0057】以下、前記置換基を有する(b)に係る化合物の具体例を挙げる。前記メラミン化合物として、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～5個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物、などが挙げられる。

【0058】前記グアナミン化合物として、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

【0059】前記グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個をアシロキシメチル化した化合物又はその混合物、などが挙げられる。

【0060】前記ウレア化合物として、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレア、などが挙げられる。これら(b)に係る化合物は、単独で使用してもよく、組合わせて使用してもよい。

【0061】前記(c)の架橋剤、即ち、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から

化合物は、前記架橋剤(b)の場合と同様、熱架橋により上塗りフォトリソストとのインターミキシングを抑制すると共に、膜強度を更に高めるものである。以下、これら化合物を総じて、(c)に係る(メチロール基、アルコキシメチル基又はアシロキシメチル基含有)化合物とすることがある。

【0062】前記架橋剤(c)に含まれるメチロール基、アシロキシメチル基又はアルコキシメチル基の数としては、一分子当たり最低2個必要であり、熱架橋性及び保存安定性の観点から、骨格となるフェノール化合物の2位、4位が全て置換されている化合物が好ましい。また、骨格となるナフトール化合物、ヒドロキシアントラセン化合物も、OH基のオルト位、パラ位が全て置換されている化合物が好ましい。また、フェノール化合物の3位又は5位は、未置換であっても置換基を有していてもよく、ナフトール化合物においても、OH基のオルト位以外は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

【0063】前記(c)に係るメチロール基含有化合物は、フェノール性OH基の2位又は4位が水素原子であるフェノール性OH基含有化合物を原料に用い、これを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の、塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。前記(c)に係るアルコキシメチル基含有化合物は、(c)に係るメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。前記(c)に係るアシロキシメチル基含有化合物は、(c)に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒の存在下アシルクロリドと反応させることにより得られる。

【0064】架橋剤(c)における骨格化合物としては、フェノール性OH基のオルト位又はパラ位が未置換の、フェノール化合物、ナフトール、ヒドロキシアントラセン化合物等が挙げられ、例えば、フェノール、クレゾールの各異性体、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、ビスフェノールAなどのビスフェノール類、4,4'-ビスヒドロキシビフェニル、TresP-PA(本州化学工業(株)製)、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシアントラセン、等が使用される。

【0065】前記架橋剤(c)の具体例としては、フェノール化合物として、例えば、トリメチロールフェノール、トリ(メトキシメチル)フェノール、トリメチロールフェノールの1～2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、トリメチロール-3-クレゾール、トリ(メトキシメチル)-3-クレゾール、トリメチロー

(9)

特開2003-295432

15

レゾール等のジメチロールクレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、テトラメチキシメチルビスフェノールA、テトラメチロールビスフェノールAの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、テトラメチロール-4, 4'-ビスヒドロキシビフェニル、テトラメチキシメチル-4, 4'-ビスヒドロキシビフェニル、T r i s P-P Aのヘキサメチロール体、T r i s P-P Aのヘキサメトキシメチル体、T r i s P-P Aのヘキサメチロール体の1～5個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、ビスヒドロキシメチルナフタレンジオール、等が挙げられる。

【0066】また、ヒドロキシアントラセン化合物として、例えば、1, 6-ジヒドロキシメチル-2, 7-ジヒドロキシアントラセン等が挙げられ、アシロキシメチル基含有化合物として、例えば、上記メチロール基含有化合物のメチロール基を、一部又は全部アシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

【0067】これらの化合物の中で好ましいものとしては、トリメチロールフェノール、ビスヒドロキシメチル-p-クレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、T r i s P-P A（本州化学工業（株）製）のヘキサメチロール体又はそれらのメチロール基がアルコキシメチル基及びメチロール基とアルコキシメチル基の両方で置換されたフェノール化合物が挙げられる。これら（c）に係る化合物は、単独で使用してもよく、組合わせて使用してもよい。

【0068】次に、前記（d）重合性モノマー化合物について説明する。重合性モノマー化合物としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物が好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート、

【0069】ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、

【0070】特公昭48-41708号、特公昭50-

16

64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレート、等を挙げることができる。更に、日本接着協会誌Vol.20, No.7, 300～308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものが挙げられる。

【0071】前記架橋剤（a）～（d）の染料含有ネガ型硬化性組成物における総含有量としては、素材により異なるが、該組成物の固形分に対して、1～70質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましく、7～30質量%が特に好ましい。

【0072】（E）溶剤

本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物を調製する際に一般に溶剤が用いられる。溶剤は、各成分の溶解性や染料含有ネガ型硬化性組成物の塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に染料、バインダー樹脂の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

【0073】前記溶剤としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、等；

【0074】3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等の3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等の2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、等；ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、等；

【0075】エーテル類、例えば、ジエチレングリコ-

(10)

特開2003-295432

17

エチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、等；

【0076】ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、等；芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、等が好ましい。

【0077】これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好ましい。

【0078】（他の成分）本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば充填剤、上記以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することかできる。

【0079】前記各種添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等の結着樹脂以外の高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-チオビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,6-ジtert-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外

18

【0080】また、光若しくは放射線未照射部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、該組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子置有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヒバル酸、カブロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

【0081】本発明のカラーフィルタの製造方法においては、既述の染料含有ネガ型硬化性組成物を、基板上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して感光性組成物層を形成し、該層を所定のマスクパターンを介して露光（光若しくは放射線を照射）し、現像液で現像することによって、ネガ型の着色パターンを形成する（画像形成工程）。また、必要により、形成された着色パターンを加熱により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。カラーフィルタの作製においては、前記画像形成工程（及び必要により硬化工程）を所望の色相数だけ繰り返すことで、所望の色相よりなるカラーフィルタを作製することができる。この際に使用される光若しくは放射線としては、特にg線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0082】前記基板としては、例えば、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックス（R）ガラス、石英ガラス及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。これらの基板は、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。また、これらの基板上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

【0083】前記現像液としては、本発明の染料含有ネ



(11)

特開2003-295432

19

20

いることができる。具体的には、種々の有機溶剤の組合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。前記有機溶剤としては、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物を調製する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。

【0084】前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0. 001~10質量%、好ましくは0. 01~1質量%となるように溶解してなるアルカリ性水溶液が好適である。尚、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合は、一般に、現像後水で洗浄する。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。本実施例中、有機溶剤可溶性染料を単に「染料」と称する。

【0086】（実施例1）

1）アルカリ可溶性樹脂P-1の合成  
三口フラスコに、ベンジルメタクリレート105. 73 g、メタクリル酸17. 22 g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル26. 03 g、及び2-メトキシプロパ

\*ノール600 gを仕込み、攪拌装置と還流冷却管、温度計を取り付け、窒素気流下70℃にて重合開始剤V-65（和光純薬工業（株）製）を触媒量添加して8時間攪拌した。得られた樹脂溶液を20 Lのイオン交換水に激しく攪拌しながら滴下し、白色粉体を得た。引き続き、この白色粉体を40℃下で24時間真空乾燥し141 gの樹脂CP-1を得た。

【0087】得られたCP-1の組成比を<sup>1</sup>3C-NMRで測定したところ、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル=6/2/2（モル比）であった。また、同CP-1の分子量をGPCにて測定したところ、重畳平均分子量Mwは23, 000であり、数平均分子量Mnは9, 200であり、その分子量分布Mw/Mnは2. 5であった。

【0088】このCP-1（50 g）をアセトン500 mlに溶解し、ヘキサン2 Lに再沈殿させた。沈殿部を再度アセトン200 mlに溶解し、ヘキサン1 Lに再沈殿させ、この沈殿物を乾燥したところ、分子量分布の狭い樹脂P-1（本発明に係る（A）アルカリ可溶性樹脂）25 gを得た。得られたP-1の組成比は、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル=6/2/2（モル比）であった。また、P-1の分子量をGPCにて測定したところ、重畳平均分子量Mwは45, 000であり、数平均分子量Mnは37, 500であり、その分子量分布Mw/Mnは1. 2であった。

【0089】

## 2）染料含有ネガ型硬化性組成物の調製

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート …70部
- （PGMEA）
- ・エチルラクトート …10部
- ・前記アルカリ可溶性樹脂P-1 … 5部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート … 8部
- ・重合禁止剤（p-メトキシフェノール） … 0. 004部
- ・フッ素系界面活性剤 … 0. 4部
- （F-475、大日本インキ化学工業（株）製）
- ・重合開始剤（TAZ-107、みどり化学社製） … 1部
- ・黄色染料 … 4. 4部

（Valifast Yellow1101、オリエント化学工業（株）製）を混合して溶解し、本発明の染料含有ネガ型硬化性組成物（1）を調製した。

【0090】3）下塗り層付ガラス基板の作成  
ガラス基板（コーニング1737）を1%NaOH水で超音波洗浄した後、水洗、脱水ベーク（200℃/30分）を行った。次いで、レジストCT溶液（富士フイルムアーチ（株）製）を、洗浄後のガラス基板上に膜厚2 μmになるようにスピンコーターを用いて塗布し、220℃で1時間加熱乾燥し、硬化膜（下塗り層）を形成し

現像（画像形成工程）

前記2）で得られた染料含有ネガ型硬化性組成物（1）を、前記3）で得られた下塗り層付ガラス基板の下塗り層の上に膜厚が2 μmになるようにスピンコーターを用いて塗布し、120℃で120秒間プリベークした。次いで、1線縮小投影露光装置を使用して、塗布膜に365 nmの波長でマスクを通して照射し、照射後60%CD-2000（富士フイルムアーチ（株）製）現像液を使用して、26℃で秒間現像した。次いで、流水で20秒間リンスした後、スプレー乾燥して、黄色のパターン

(12)

特開2003-295432

21

22

## 【0092】5) 評価

感度は、塗布膜に対して、 $2\mu\text{m}$ の正方形パターンが1:1で再現する最適露光量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) を求め、これを感度を示す指標とした。値の小さい方が高感度であることを示す。現像後の残膜率は、パターン形成前の塗布膜の膜厚 ( $T_0$ ) に対するパターン形成後 (現像後) の膜厚 ( $T_1$ ) の比率 ( $T_1/T_0 \times 100\%$ ) をもって評価した。本実施例では  $T_0 = 2\mu\text{m}$  である。パターンプロファイルは、 $2\mu\text{m}$ の正方形パターンの基板面となす側壁角 (鋭角) をSEM写真観察し、85度以上あるものを○、80~85度を△、80度以下のものを×として評価した。上記評価の結果は下記表2に示す。

## 【0093】(実施例2~5、比較例1~2) 実施例1\*

\*の染料含有ネガ型硬化性組成物(1)の調製において、アルカリ可溶性樹脂P-1に代えて、下記表1に示すアルカリ可溶性樹脂P-2~P-5、CP-1~CP-2をそれぞれ用いたこと以外、実施例1と同様にして、染料含有ネガ型硬化性組成物(2)~(7)を調製し、更にパターン画像を形成した。尚、アルカリ可溶性樹脂P-4、P-5は実施例1のアルカリ可溶性樹脂P-1の合成と類似の方法により得ることができる。また、CP-1は、実施例1のP-1を得る過程で得られた樹脂である。また、各々の染料含有ネガ型硬化性組成物で形成されたパターン画像を実施例1と同様の方法により評価した。評価の結果を下記表2に示す。

## 【0094】

## 【表1】

	組成物	アルカリ可溶性樹脂	樹脂	数平均分子量	分子量分布
実施例2	(2)	P-2	VP-8000ポリマー-ヒドロキシステレン (日本曹達(株)製)	7,800	1.05
実施例3	(3)	P-3	ポリマー-ヒドロキシステレン (アニオン重合品)	8,800	1.40
実施例4	(4)	P-4	ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (7/3モル比)	15,800	1.07
実施例5	(5)	P-5	ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (7/3モル比)	15,800	1.55
比較例1	(6)	CP-1	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体 (6/2/2モル比)	9,200	2.5
比較例2	(7)	CP-2	ポリマー-ヒドロキシステレン	8,000	1.80

【0095】(実施例6~7) 実施例1において、染料含有ネガ型硬化性組成物(1)に代えて、下記組成を混合し溶解して得た染料含有ネガ型硬化性組成物(8)又は(9)をそれぞれ用いたこと以外、実施例1と同様に

30\*パターン画像を形成した。更に、各々形成されたパターン画像を実施例1と同様の方法により評価を行った。評価の結果を下記表2に示す。

## 【0096】

## 【染料含有ネガ型硬化性組成物(8)の組成】

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) ... 70部
- ・エチルラクトレート ... 10部
- ・前記アルカリ可溶性樹脂P-1 ... 5部
- ・ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート ... 8部
- ・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) ... 0.004部
- ・サッ素系界面活性剤 (F-475、大日本インキ化学工業(株)製) ... 0.4部
- ・光重合開始剤 (TAZ-107、みどり化学社製) ... 1部
- ・青色染料 (Valifast Blue2620、オリエント化学工業(株)製) ... 5.2部
- ・黄色染料 (Valifast Yellow1101、オリエント化学工業(株)製) ... 0.2部

## 【0097】

(13)

特開2003-295432

23

24

(PGMEA)

- ・エチルラケート … 10部
- ・前記アルカリ可溶性樹脂P-2 (前記表1参照) … 6部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート … 10部
- ・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) … 0.004部
- ・フッ素系界面活性剤 … 0.4部
- (F-475、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・光重合開始剤 (TAZ-107、みどり化学社製) … 1部
- ・赤色染料 … 2.2部

(Valifast Red1360、オリエント化学工業(株)製)

【0098】(比較例3~4)実施例1において、染料含有ネガ型硬化性組成物(1)に代えて、下記組成を混合し溶解して得た染料含有ネガ型硬化性組成物(10)又は(11)をそれぞれ用いたこと以外、実施例1と同様 \*様にパターン画像を形成した。更に、各々形成されたパターン画像を実施例1と同様の方法により評価を行った。評価の結果を下記表2に示す。

【0099】

〔染料含有ネガ型硬化性組成物(10)の組成〕

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート … 70部
- (PGMEA)
- ・エチルラケート … 10部
- ・前記アルカリ可溶性樹脂CP-1 (実施例1参照) … 5部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート … 8部
- ・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) … 0.004部
- ・フッ素系界面活性剤 … 0.4部
- (F-475、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・光重合開始剤 (TAZ-107、みどり化学社製) … 1部
- ・青色染料 … 5.2部
- (Valifast Blue2620、オリエント化学工業(株)製)
- ・黄色染料 … 0.2部
- (Valifast Yellow1101、オリエント化学工業(株)製)

【0100】

〔染料含有ネガ型硬化性組成物(11)の組成〕

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート … 70部
- (PGMEA)
- ・エチルラケート … 10部
- ・比較例2で用いたアルカリ可溶性樹脂CP-2 … 6部
- (前記表1参照)
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート … 10部
- ・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) … 0.004部
- ・フッ素系界面活性剤 … 0.4部
- (F-475、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・光重合開始剤 (TAZ-107、みどり化学社製) … 1部
- ・赤色染料 … 2.2部
- (Valifast Red1360、オリエント化学工業(株)製)

【0101】

【表2】

(14)

特開2003-295432

25

26

	感度 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	残膜率 (T <sub>1</sub> /T <sub>0</sub> )	パターン プロファイル
実施例1	400	93%	○
実施例2	430	92%	○
実施例3	440	95%	○
実施例4	480	94%	○
実施例5	450	95%	○
実施例6	320	92%	○
実施例7	300	94%	○
比較例1	720	83%	×
比較例2	650	82%	△
比較例3	590	81%	×
比較例4	520	84%	△

【0102】（実施例8）実施例1で作成した下塗り層付ガラス基板の下塗り層上に、実施例1で得た染料含有ネガ型硬化性組成物（1）を塗布し、該塗布膜に2μmの正方形パターンを露光して現像し、200℃で5分間加熱処理を施した。その後、このパターン上に実施例6で得た染料含有ネガ型硬化性組成物（8）を再度2μmの厚さに塗布し、120℃で120秒間ブリベークし \*

た。この塗布膜を再度パターン露光して現像し、黄色のパターンの間にシアンのパターンを形成した。更にまた、200℃で5分間加熱処理を施し、実施例7で得た染料含有ネガ型硬化性組成物（9）を2μmの厚さに塗布し、120℃で120秒間ブリベークした後、再びパターン露光して現像し、黄色、シアン色のパターンの間にマゼンタのパターンを形成した。その後、更に200℃で5分間加熱処理を施し、黄色、シアン、マゼンタの3色のカラーフィルタを1枚の基板上に形成した。黄色のパターン間における染料の滲色は起こらず、各色とも矩形なプロファイルを示した。

【0103】

【発明の効果】本発明によれば、感度が高く、塗布膜としたときの現像後における残膜率の高い染料含有ネガ型硬化性組成物、並びに前記染料含有ネガ型硬化性組成物よりなり、透過率が高く、かつ所望の均一厚を有し、パターン形状（解像度）及び色相の良好なカラーフィルタを提供することができる。また、前記カラーフィルタの製造方法であって、硬化度の高いパターンを高感度に形成でき、現像による膜減りを抑制して形状、膜厚の良好な高解像度のカラーフィルタを形成することができるカラーフィルタの製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AB13 AC01  
AD01 BC14 BC32 BC42 BC51  
CA01 CA14 CA20 CA28 CA39  
CB13 CB14 CB17 CB29 CB52  
CB56 CC13 CC20 FA03 FA17  
2H048 BA02 BA11 BA45 BA48 BB02  
BB42 BB46  
2H091 FA05Y FB02 FC26 LA16